

N° d'ordre : 15

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE CAEN

EN VUE DE L'OBTENTION DU TITRE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE CAEN

PAR

M. J. DAWIDOWICZ

INGÉNIEUR-CHIMISTE

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES



1^{re} THÈSE : Contribution à l'étude de quelques composés de zirconium.

2^{me} THÈSE : Propositions données par la Faculté :

SOUTENUES LE 15 DÉCEMBRE 1930

DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. CHAUVENET.	Président
DUBOIS.	{ Examinateurs
QUELET	

LIBRAIRIE MÉDICALE ET SCIENTIFIQUE

MARCEL VIGNÉ

13, Rue de l'École-de-Médecine, 13

PARIS

—
1930

N° d'ordre : 15

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE CAEN

EN VUE DE L'OBTENTION DU TITRE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE CAEN

PAR

M. J. DAWIDOWICZ

INGÉNIEUR-CHIMISTE

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES



1^{re} THÈSE : Contribution à l'étude de quelques composés de zirconium.

2^{me} THÈSE : Propositions données par la Faculté :

SOUTENUES LE 15 DÉCEMBRE 1930

DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. CHAUVENET.	Président
DUBOIS.	{ Examinateurs
QUELET.	

LIBRAIRIE MÉDICALE ET SCIENTIFIQUE

MARCEL VIGNÉ

13, Rue de l'École-de-Médecine, 13

PARIS

—
1930



FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen : M. BLANC.

Assesseur : M. BIGOT, correspondant de l'Académie des Sciences

Professeurs honoraires : M. LOUISE.

M. MAURAIN, Doyen de la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

M. BIGOT, professeur (Géologie et Paléontologie).

M. ZORETTI, professeur (Mécanique).

M. BLANC, professeur (Physique et Minéralogie).

M. MERCIER, professeur (Zoologie et Physiologie animale).

M. VIGUIER, professeur (Botanique).

M. CHAUVENET, professeur (Chimie).

M. JANET, professeur (Calcul différentiel et intégral).

M. AUDIGÉ, professeur (Zoologie).

M. le D^r BOUYGUES, maître de conférences (Botanique).

M. DUBOIS, maître de conférences (Physique).

M. QUELET, maître de conférences (Chimie).

M. ADDE, Secrétaire.

A MON MAITRE

M. ED. CHAUVENET

Professeur à la Faculté des Sciences
Directeur de l'Institut de Chimie
de l'Université de Caen

*Hommage de profonde
et affectueuse reconnaissance.*

A MA MÈRE
ET A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

*Témoignage d'affection et de
reconnaissance.*

PREMIÈRE THÈSE

**Contribution à l'étude de quelques
composés du zirconium**

INTRODUCTION

Dans le présent travail, j'ai poursuivi les recherches entreprises par M. Ed. Chauvenet sur le zirconium et ses sels. Les chlorures, bromures, fluorures, ainsi que les oxy-sels correspondants étant déjà étudiés et décrits nous avons entrepris, M. le Professeur Ed. Chauvenet et moi, l'étude du tétraiodure de zirconium et de l'iodure de zirconyle. Certains de ces composés étaient étudiés jusqu'ici d'une manière incomplète, d'autres étaient encore inconnus; nous avons donc cherché à augmenter et à préciser nos connaissances sur ces dérivés.

D'autre part, il nous a paru intéressant de comparer les iodures et oxyiodures de zirconium avec les autres halogénures et oxyhalogénures du zirconium, pour avoir ainsi une série complète et pouvoir tirer les conclusions relatives à ces composés.

Enfin, l'étude des phosphates de zirconyle étant presque intacte, j'ai cherché à développer les connaissances sur ce groupe de composés et d'essayer en particulier l'action de la chaleur sur les phosphates obtenus.

Le présent exposé comprendra donc trois chapitres :

Dans le premier chapitre, j'étudie l'iodure de zir-

conium et les différentes méthodes de préparation de ce composé.

Dans le deuxième chapitre, j'expose les recherches sur l'iodure de zirconyle normal, ainsi que les essais de décomposition de ce corps par la chaleur, en vue de la préparation du sel anhydre et des sels basiques.

Dans le troisième chapitre, je m'occupe d'une part des phosphates de zirconyle, que j'ai cherché à préparer par différentes méthodes et d'autre part des phosphates acides et basiques de ce corps.

Ce travail a été effectué à l'Institut de Chimie de l'Université de Caen, les deux premiers chapitres ayant été faits en collaboration avec M. Ed. Chauvenet, tandis que je me suis occupé seul de l'étude des phosphates.

J'ai reçu, comme élève et comme Ingénieur-Assistant à cet Institut, l'hospitalité la plus complète. Je suis heureux de pouvoir exprimer ici mes plus vifs remerciements et ma profonde reconnaissance à mon Maître, M. Ed. Chauvenet, Professeur à la Faculté des Sciences, Directeur de l'Institut de Chimie de l'Université de Caen pour les conseils éclairés, qu'il n'a cessé de me prodiguer et pour sa collaboration précieuse.

CHAPITRE PREMIER

Étude de l'iodure de zirconium

L'iodure de zirconium a été signalé par divers auteurs.

Dennis et Spencer (*Journ. Amer. Chem. Soc.*, 18, p. 673, 1896) l'ont obtenu par l'action du gaz iodhydrique sur le zirconium métallique. Ils ont obtenu un sublimé blanc, amorphe, devenant cristallin.

Staehler et Denk (*Deutsche Chem. Ges.*, 37, p. 1135-1139, 26-3-1904) ont fait agir ce même acide pur et sec sur le carbure de zirconium. Vers 340° et 490°, il y a lieu une très vive réaction entre ces deux composés et on obtient un sublimé couleur rouille, mélangé avec de l'iode libre.

Par sublimation dans un tube scellé à 100°, Staehler et Denk sont arrivés à obtenir une poudre rouge-brun, cristalline, fumant fortement à l'air, réagissant vivement sur l'eau et les acides, avec la formation de l'oxyde de zirconium.

Venable et Baskerville (*Journ. Amer. Chem. Soc.*, 19, 12, 1897 et 20, 321, 1898) auraient préparé le tétraiodure de zirconium par évaporation de la dissolution de zircon hydraté dans l'acide iodhydrique. Ces auteurs auraient obtenu les aiguilles incolores de $Zr I_4$, insolubles dans l'eau et dans le sulfure de carbone.

Dernièrement De Boer et Fast (*Zeitschr. für anorg. Chem.*, t. 153, p. 1-8,5, 1926) ont obtenu l'iodure de zirconium par l'action directe de zirconium métallique sur l'iode. Ils ont obtenu une poudre rouge-brun, soluble dans l'eau avec formation d'acide iodhydrique et d'oxyiodure de zirconium.

Il nous a paru intéressant de refaire ces expériences, surtout qu'il y avait beaucoup de points obscurs dans les techniques précédentes et que dans la plupart des cas on pouvait supposer la formation de l'iodure de zirconyle au lieu du tétraiodure de zirconium. Nous reviendrons d'ailleurs dans le chapitre suivant sur ces réactions.

M. Ed. Chauvenet (*Annales de Chimie et de Physique*, 9^e série, 13, 1920) ayant montré que l'action de la chaleur sur certains oxyhalogénures a pour résultat de décomposer ces combinaisons en oxyde fixe et en sel haloïde volatil, nous avons essayé d'appliquer cette méthode à la préparation de l'iodure de zirconium en partant de l'iodure de zirconyle.

Nous avons donc chauffé au rouge dans le vide

l'iodure de zirconyle normal $\text{ZrO} \cdot \text{I}^2 \cdot 8 \text{H}^2\text{O}$ dans une nacelle placée dans un tube de silice fondue.

Une partie de l'oxyiodure hydraté s'est transformé sous l'action de la chaleur en zircone et en acide iodhydrique, tandis qu'une autre partie a subi la décomposition suivante :



Dans la nacelle nous avons trouvé de la zircone pure, tandis que le tétraiodure de zirconium s'est volatilisé dans les parties plus froides du tube.

Le phénomène analogue a été observé par M. Chauvenet et décrit dans ses mémoires précédents en ce qui concerne les autres oxyhalogénures de zirconium, comme les oxybromures et oxyfluorures :



Pour l'iodure de zirconyle les résultats sont analogues, mais le tétraiodure de zirconium formé s'unit avec deux molécules d'acide iodhydrique pour donner un corps acide de formule $\text{I}^4 \text{Zr} \cdot 2 \text{HI}$.

Les résultats analytiques sont les suivants :

	Trouvé	Calculé pour $\text{I}^4 \text{Zr} \cdot 2 \text{HI}$
Zr %	11,1	10,67
I %	89,2	89,02

Ainsi donc, une fois de plus se manifeste la propriété, observée pour la plupart des sels halogénés de la

quatrième famille des métalloïdes de se combiner avec deux molécules de l'hydracide correspondant au sel.

Cet acide iodozirconique, analogue à l'acide fluorzirconique $\text{Zr F}^4 \cdot 2 \text{ H F}$, duquel il dérive probablement des sels — iodozirconates — de formule générale $\text{Zr I}^4 \text{ M H}$ et $\text{Zr I}^6 \text{ M}^2$, dont nous nous proposons de faire l'étude, se présente sous la forme d'une poudre cristalline rouge-brique; il est soluble dans l'eau, laquelle le décompose instantanément en iodure de zirconyle.

La chaleur le scinde facilement en ses constituants et nous avons obtenu de la sorte le tétraiodure de zirconium pur.

Résultats analytiques :

	Trouvé	Calculé pour $\text{I}^4 \text{ Zr}$
Zr %	15,4	15,2
I %	84,5	84,8

Le tétraiodure que nous avons obtenu se présente sous forme d'une poudre blanche; il cristallise en aiguilles fines et se dissout facilement dans l'eau avec laquelle il donne l'oxyiodure.

Dans le cas du tétrafluorure de zirconium, préparé par M. Chauvenet (1), ce corps absorbe à froid de l'acide fluorhydrique, jusqu'à obtention de l'acide fluorzirconique $\text{Zr F}^6 \text{ H}^2$; $\text{Zr O F}^2 \cdot 2 \text{ H F} \cdot 2 \text{ H}^2 \text{ O}$ est stable dans l'air sec et même dans le vide à la température ordinaire; à 100° cet acide commence à se deshydrater

(1) Ed. CHAUVENET : *Ann. Chim. et Phys.*, 1920.

et à 140° il perd ses deux molécules d'eau et donne un fluorure acide de zirconyle de formule $\text{ZrO F}^2 \cdot 2 \text{ H F}$, lequel se décompose suivant la réaction :



Nous avons essayé aussi la décomposition de l'iodure de zirconyle, en remplaçant le vide soit par un courant d'hydrogène sec, soit par un courant de gaz iodhydrique sec. Les résultats obtenus par ces méthodes ont été identiques à ceux qu'a donnés la méthode précédente.

Nous venons de dire, que l'iodure de zirconyle hydraté subit simultanément, par l'action de la chaleur, deux modes de décomposition; or le taux de la réaction tendant à produire l'iodure est très faible, ce qui est fâcheux du point de vue de la valeur pratique de cette préparation. D'ailleurs, il ne faut pas espérer que l'on puisse améliorer le rendement en tétraiodure, car nous avons vérifié, qu'il est impossible d'obtenir l'iodure de zirconyle anhydre, ce qui sera exposé dans le chapitre suivant.

D'autre part, nous avons cherché à obtenir le tétraiodure de zirconium par action directe de zirconium métallique sur l'iode. A du métal titrant 94-95 % de zirconium pur (le restant étant de la zircone), nous avons ajouté un excès d'iode bisublime, sec.

Le mélange intime a été introduit dans un tube de quartz et chauffé au rouge après avoir fait le vide. Les deux corps réagissent avec un vif dégagement de

chaleur. Le tétraiodure de zirconium se volatilise et de l'iode se sublime.

Nous avons repris le mélange condensé dans les parties froides du tube par du sulfure de carbone sec, lequel dissout l'iode et laisse le tétraiodure inaltéré.

CHAPITRE II

Étude des iodures de zirconyle

Les iodures de zirconyle ont été étudiés par quelques auteurs et dans la plupart des cas confondus avec l'iodure de zirconium.

Venable et Baskerville (*Jour. Amer. Chem. Soc.*, 19, 12, 1897 et 20, 321, 1898) ont obtenu l'oxyiodure de zirconium en dissolvant la zircone hydratée dans l'acide iodhydrique étendu.

Mellis (*Zeitschr. Chem.* (2), 6, 296, 1870) obtient l'oxyiodure par la même méthode avec la seule remarque, que si l'acide iodhydrique est concentré, on n'obtient pas ce composé, même par évaporation à basse température.

Hinzberg (*Jahresberichte*, 1, 553, 1887) prépare l'oxyiodure de formule $\text{Zr I (OH)}^3 \cdot 3 \text{H}^2 \text{O}$ par l'action de l'iodure de baryum sur la solution diluée de sulfate de zirconium. Après filtration, évaporation dans le vide et lavage avec le sulfure de carbone, cet auteur

obtient une poudre amorphe, incolore, qui s'altère au contact de l'air et se décompose par la chaleur.

Ces travaux étant divergents et incomplets, nous avons entrepris l'étude des iodures de zirconyle, en décomposant l'oxyiodure normal de formule $\text{ZrO} \cdot \text{I}^2 \cdot 8 \text{H}^2\text{O}$ par la chaleur et en cherchant à obtenir d'autres iodures moins hydratés et basiques.

Dans son mémoire, publié dans les *Annales de Chimie et Physique* (1920, p. 59), M. Ed. Chauvenet a mis en évidence par les mesures de conductivité électrique, de cryoscopie et de thermo-chimie, que les combinaisons hydratées du zirconium doivent être considérées non comme des dérivés du zirconium, mais comme des combinaisons du groupement zirconyle « ZrO » et que d'une manière générale, quand on cherche à obtenir un composé anhydre correspondant à l'hydrate dont on part, il prend naissance des produits basiques et hydratés.

Le degré de basicité de ces combinaisons augmente avec l'élévation de température, élévation rendue nécessaire pour diminuer le degré d'hydratation du sel; la deshydratation totale est le plus souvent impossible à effectuer, car les dernières traces d'eau sont fixées avec autant de robustesse, que les dernières fractions du radical acide.

Il nous a paru intéressant d'une part de connaître la manière dont se comporte l'oxyiodure de zirconium ordinaire, quand on cherche à le deshydrater, et d'autre

part, de comparer les propriétés de ce dérivé à celles des autres oxyhalogénures de zirconium.

L'iodure de zirconyle à 8 molécules d'eau $\text{I}^2 \text{ZrO } 8 \text{H}^2 \text{O}$ est le produit normal, qui se forme quand on évapore au bain-marie une solution de zircone hydratée dans l'acide iodhydrique concentré.

Nous avons obtenu cet iodure de zirconyle en partant de la zircone pure, calcinée, que nous avons transformée par l'action de l'acide sulfurique concentré en sulfate normal de zirconium de formule $\text{Zr}(\text{SO}_4)^2 4 \text{H}^2 \text{O}$ et en précipitant la zircone hydratée de la solution de ce sulfate.

Les aiguilles jaune-brunâtres, obtenues par évaporation de la dissolution iodhydrique de zircone hydratée et desséchées jusqu'à poids constant à 15° dans un courant d'air ordinaire, répondent à la formule $\text{ZrO I}^2 8 \text{H}^2 \text{O}$.

Résultats analytiques :

	Trouvé	Calculé pour $\text{ZrO I}^2 8 \text{H}^2 \text{O}$
Zr %	18,00	18,053
I %	50,25	50,248

Cet iodure de zirconyle est analogue au chlorure et au bromure de zirconyle, que se forment dans les conditions analogues et cristallisent aussi avec 8 molécules d'eau.

Les cristaux de l'iodure de zirconyle à huit molécules d'eau ont été soumis à la dessiccation à des différentes températures. D'abord nous avons desséché cet hydrate

à 15°, dans le vide sec et jusqu'à poids constant. L'hydrate normal perd une partie d'eau et le nouveau composé obtenu correspond à la composition $I^2 ZrO \cdot 5 H^2 O$.

Résultats analytiques :

	Trouvé	Calculé pour $I^2 ZrO \cdot 5 H^2 O$
Zr %	20,1	20,2
I %	54,6	54,5

Cet hydrate est très soluble dans l'eau et sa teinte est un peu plus foncée, que celle de l'hydrate normal.

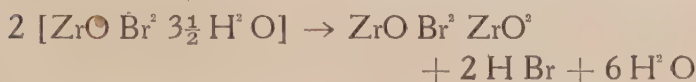
Jusqu'à 40° environ ce pentahydrate est robuste; mais dès qu'on dépasse cette température, il se décompose, quoique très lentement; la décomposition est plus rapide à partir de 50° et déjà à cette température l'iodure de zirconyle devient basique, en perdant une partie de son acide iodhydrique.

Il se fait en effet un composé de formule $8 I^2 ZrO ZrO^2 \cdot 65 H^2 O$, et dont l'analyse donne les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé
Zr %	19,3	19,5
I %	48,0	48,5

Dans le cas du bromure de zirconyle étudié par M. Ed. Chauvenet, la deshydratation et la décomposition de cette combinaison se font d'une façon un peu différente. Le bromure de zirconyle à huit molécules d'eau perd dans l'air sec et dans le vide sec une partie de son eau de cristallisation et se transforme en un composé de formule $ZrO Br^2 3\frac{1}{2} H^2 O$.

Ce nouveau hydrate est stable jusqu'à 60°-70°, mais dès qu'on dépasse cette température, il abandonne de l'eau et de l'acide bromhydrique conformément à la réaction.



La basicité de l'iodure de zirconyle augmente encore plus par l'élévation de température et c'est ainsi qu'à 80° et à 150° on a respectivement les composés de formules :



Les résultats analytiques pour ces deux corps sont respectivement :

	Trouvé	Calculé pour (1)
Zr %	23,1	23
I %	50,8	51,2

et

	Trouvé	Calculé pour (2)
Zr %	43,8	44,04
I %	27,3	27,1

L'eau décompose facilement ces trois oxyiodures basiques et la décomposition des composés :



et



en leurs constituants, ZrO^2 et $\text{I}^2 \cdot \text{ZrO}$ est quantitative.

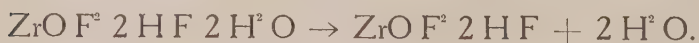
Au fur et à mesure, que le produit devient de plus en plus basique, la couleur de composé varie du blanc-jaunâtre, en passant par le jaune, le jaune-rougeâtre, pour devenir finalement complètement brun pour l'oxyiodure



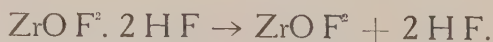
Si l'on soumet le composé $2 \text{I}^2 \text{ZrO} 7 \text{H}^2 \text{O} \cdot 15\frac{1}{2} \text{H}^2 \text{O}$ à l'action de températures plus élevées encore, on obtient des systèmes de plus en plus basiques, sans cesser toutefois d'être hydratés et on ne parvient pas à isoler l'iodure de zirconyle $\text{I}^2 \text{ZrO}$ anhydre.

Dans ses travaux antérieurs M. Ed. Chauvenet a démontré, que le chlorure et le bromure de zirconyle se conduisent d'une manière analogue et seul le fluorure de zirconyle $\text{I}^2 \text{ZrO}$ peut être obtenu à l'état anhydre en partant du fluorure à 2 molécules d'eau.

Le fluorure acide de zirconyle à deux molécules d'eau à 100° commence à se déshydrater et à 140° il perd ses deux molécules d'eau, en donnant un corps anhydre suivant la réaction :

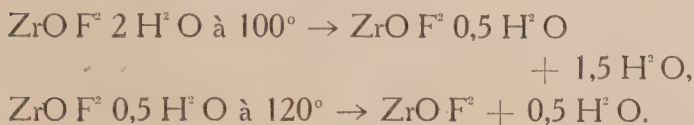


Au-dessus de 140° le fluorure acide de zirconyle met en liberté les deux molécules d'acide fluorhydrique et le résidu est constitué par le fluorure neutre et anhydre de zirconyle :



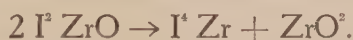
De même le fluorure neutre de zirconyle à deux mo-

lécules d'eau perd à 100° une partie d'eau et à 120° la deshydratation est complète :



Pour l'iodure de zirconyle, cas analogue au bromure et chlorure de zirconyle, nous avons trouvé, qu'il ne se conduit pas de la même manière et la deshydratation complète, sans obtenir les composés basiques est impossible.

Enfin, au rouge, la portion de $\text{I}^2 \cdot \text{ZrO}$, qui subsiste dans le système basique qui se forme immédiatement avant d'atteindre 500°-600°, subit la décomposition suivante, mentionnée déjà dans le chapitre précédent :



M. Ed. Chauvenet a montré (*Annales de Chimie et Physique*, 1920, p. 59), qu'en solution étendue le chlorure de zirconyle s'hydrolyse et se transforme en chlorure basique $\text{Cl}^2 \text{ ZrO} \cdot \text{ZrO}^2$; une solution de bromure de zirconyle se conduit de même et donne naissance à un bromure basique : $\text{Br}^2 \text{ ZrO} \cdot \text{ZrO}^2$.

Il était donc intéressant de savoir comment se comporterait une solution de l'iodure de zirconyle $\text{I}^2 \text{ ZrO}$.

Nous avons constaté, qu'une solution étendue d'iodure de zirconyle centi-normale ($\frac{N}{100}$) donne après plusieurs semaines un oxyiodure analogue. Par mesure de la variation de la conductibilité électrique nous avons

pu suivre l'hydrolyse, qui s'est effectuée suivant la réaction :



analogue à celle pour le bromure et le chlorure de zirconyle.

La résistance électrique à 15° de la solution centi-normale a varié lentement de 11658,2 ohms à 9989 ohms.

Lorsque la conductibilité est restée constante, ce qui prouve, que la solution ne peut s'hydrolyser plus profondément, nous avons analysé la solution débarrassée de l'acide iodhydrique, mis en liberté et nous avons établi, que l'oxyiodure formé répond à la composition $\text{I}^2 \text{ZrO}. \text{ZrO}^2$.

En résumé,

1) tous les quatre oxyhalogénures de zirconium permettent obtenir au rouge le sel haloïde correspondant suivant la réaction générale :



ou $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{F}.$

Le tétraiodure de zirconium donne un acide iodo-zirconique de formule $\text{Zr I}^4. 2 \text{H I}$, analogue à l'acide fluo-zirconique $\text{Zr F}^4. 2 \text{H F}$, dont dérivent probablement les iodozirconates de formule générale $\text{Zr I}^6 \text{M H}$ et $\text{Zr I}^6 \text{M}^2$.

2) l'iodure de zirconyle anhydre ne peut être obtenu, de même que le bromure et le chlorure anhydre de zirconyle.

3) l'iodure de zirconyle, de même que les autres oxyhalogénures de zirconium donnent dérivés basiques et hydratés, quand on cherche à préparer l'oxyhalogénure anhydre.

4) l'oxyiodure de zirconium donne par l'hydrolyse un oxy-iodure basique du type $X^2 \text{ZrO} \cdot \text{ZrO}^2$, de même que l'oxychlorure et l'oxybromure.

CHAPITRE III

Étude des phosphates de zirconyle

Les anciens travaux de MM. Weibull, Paijkull et Knopp ont montré l'existence de quelques phosphates de zirconium neutres et acides.

Par précipitation de la solution chlorhydrique étendue de chlorure de zirconium par l'acide phosphorique ou orthophosphate disodique Weibull (1) a obtenu une poudre blanche, soluble dans l'acide sulfurique, peu soluble dans l'acide chlorhydrique, insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique, correspondant à la formule :



Ce phosphate, obtenu au moyen de l'acide phosphorique, soumis à des lavages prolongés à l'eau bouillante, donne d'après le même auteur (1) un autre phosphate correspondant à la formule :



Le même phosphate se forme d'après Weibull par

(1) WEIBULL : *Lunds universitets Arsskrift*, 2^e partie, 18, 1881-1882.

l'action de phosphate de soude sur un excès de sulfate de zirconium.

Action de l'eau bouillante sur le phosphate $(\text{PO}^4)^3$ ZrO H , formé par l'action de l'orthophosphate disodique sur le chlorure de zirconium aurait donné un autre phosphate de formule :



se présentant sous la forme d'une poudre blanche, amorphe.

Paijkull (1) a montré l'existence d'un autre phosphate, obtenu dans les conditions analogues, c'est-à-dire par l'action de phosphate de soude sur le chlorure de zirconium. Ce phosphate se présente aussi sous la forme d'une poudre blanche, amorphe et correspond à la formule :



Enfin Knopp (2) obtient un phosphate, qu'il représente par la formule :



et lequel prend naissance par l'action du phosphate d'ammoniaque sur un sel de zirconium.

L'existence de certains de ces phosphates m'étant douteuse, j'ai essayé de reproduire les travaux de mes devanciers sur les phosphates de zirconyle et j'ai entrepris une série de recherches ayant pour but de vérifier

(1) PAIJKULL : *Jahresb.*, 263, 1873 et 241, 1879.

(2) KNOPP : *Lieb. Ann.*, 159, 36, 52, 1871.

l'existence des phosphates mentionnés plus haut, de fixer leur formule, en se basant sur le fait, que les sels de zirconium doivent être considérés comme des sels de groupement zirconyle (1).

J'ai essayé d'abord l'action de l'acide phosphorique (à 60° Bè) sur la solution de sulfate de zirconium, en opérant de différentes manières.

Dans tous les cas j'ai obtenu un précipité blanc, gélatineux, très volumineux, lequel en produisant la précipitation à chaud donne les gros flocons, qui se laissent facilement laver par décantation.

Le précipité de phosphate de zirconyle obtenu par précipitation à chaud, en présence d'un excès d'acide phosphorique dans la solution, après des lavages prolongés à l'eau tiède jusqu'à disparition des ions PO^4 dans le filtrat, correspond après dessiccation à la température ordinaire (15°) à la formule :



Résultats analytiques :

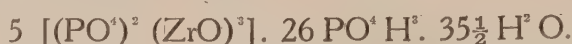
	Trouvé	Calculé
ZrO %	22,87	23,0
P %	18,93	18,91
H ² O %	13,6	13,54

C'est donc un composé acide et il me semblait intéressant d'étudier l'action de la chaleur, pour savoir qu'il

(1) Ed. CHAUVENET : *Ann. Chim. Phys.*, 1920, p. 60.

peut se transformer en un phosphate neutre de zirconyle ou en un sel basique.

Ce corps séché à l'étuve à la température de 100° jusqu'à poids constant donne un composé moins hydraté de formule :



Résultats analytiques :

	Trouvé	Calculé
Zr %	23,6	23,68
P %	19,61	19,48
H ² O %	11,0	11,13

Chauffé légèrement à la température de 150°-200°, ce phosphate acide de zirconyle commence à se décomposer, il perd une partie de son acide phosphorique (6 molécules de PO⁴ H³) et se transforme en un composé anhydre de formule :



Résultats analytiques :

	Trouvé	Calculé
Zr %	30,20	30,13
P %	20,62	20,65

Chauffé au-dessus de 200°, le phosphate acide à quatre molécules d'acide phosphorique ne se dédouble pas, mais par perte de 6 molécules d'eau se transforme en pyrophosphate de zirconium de formule Zr P² O⁷.

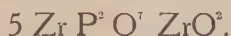
Résultats analytiques :

	Trouvé	Calculé
Zr %	34,14	34,23
P %	23,52	23,45

J'ai essayé de transformer le phosphate acide de zirconyle en composé basique. Dans ce but j'ai chauffé le composé acide



à la température du four Mécker et j'ai obtenu en effet un composé basique correspondant à la formule :

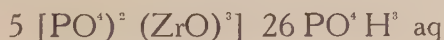


Résultats analytiques :

	Trouvé	Calculé
Zr %	36,58	36,76
P %	23,00	23,06

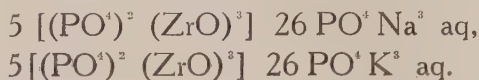
J'ai obtenu le même composé basique par chauffage au four Mécker des autres phosphates acides et même du pyrophosphate neutre de zirconium.

Pour dédoubler le phosphate acide de zirconyle et obtenir un phosphate neutre ou moins acide, j'ai attaqué le composé



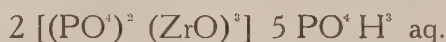
par une solution de soude ou de potasse et j'ai vérifié, que dans ces conditions le phosphate acide ne se dé-

double pas. Il donne seulement les sels correspondants de sodium ou de potassium de formules respectives :



En précipitant la solution de sulfate de zirconium par l'acide phosphorique à froid, en présence d'un excès de sulfate de zirconium, après un lavage prolongé à l'eau bouillante, je suis arrivé à obtenir un autre phosphate acide de zirconyle moins riche en acide phosphorique, que le composé décrit précédemment.

L'analyse de ce composé lui attribue la formule :



Séché à la température ordinaire, jusqu'à poids constant, ce phosphate retient $17\frac{1}{2}$ molécules d'eau de cristallisation.

Résultats analytiques :

	Trouvé	Calculé
Zr %	29,17	29,237
P %	15,23	15,306
H ² O %	17,20	17,26

Après un chauffage prolongé à l'étuve à 100° C ce corps se deshydrate partiellement, sans perte d'acide phosphorique, en donnant un composé de formule :



Résultats analytiques :

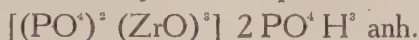
	Trouvé	Calculé
Zr %	33,88	33,975
P %	17,4	17,46
H ² O %	5,7	5,63

De même que dans le cas de phosphate acide de zirconyle à 26 molécules $\text{PO}^4 \text{H}^3$, j'ai essayé de chauffer ce corps à la température de 150°-200°.

En effet le phosphate



perd son eau de cristallisation, ainsi qu'une molécule d'acide phosphorique et se transforme en un phosphate moins acide de zirconyle de composition :



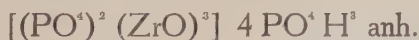
Résultats analytiques :

	Trouvé	Calculé
Zr %	37,78	37,85
P %	19,2	19,0

Ce composé diffère nettement du corps obtenu précédemment par chauffage à 150°-200° du phosphate



lequel dans les conditions analogues se transforme en un composé dont la formule est :



Par chauffage prolongé au bec Bunzen on aboutit finalement, au même résultat que dans le cas précédent, c'est-à-dire à l'obtention d'un pyrophosphate neutre et anhydre de zirconium $\text{Zr P}^2 \text{O}^7$.

Résultats analytiques :

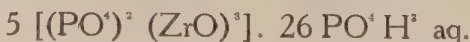
	Trouvé	Calculé
Zr %	34,20	34,23
P %	23,37	23,45

Par chauffage au four Mécker, on obtient comme dans le cas précédent, un pyrophosphate basique de zirconium.

Tous ces résultats, ne concordant pas avec les composés décrits par mes devanciers, j'ai essayé l'action de l'acide phosphorique et ses sels sur le bromure de zirconyle. Même dans ce cas je n'ai pas pu reproduire le composé de M. Weibull, j'ai obtenu cependant un précipité gélatineux, blanc-jaunâtre; l'analyse prouve, que c'est un sel double de phosphate acide de zirconyle à 26 molécules d'acide phosphorique avec 8 molécules d'acide bromhydrique, de formule :



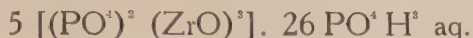
Par lavage prolongé à l'eau bouillante ce composé moléculaire se dédouble et on aboutit au phosphate acide de zirconyle, décrit précédemment, de formule :



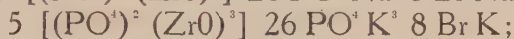
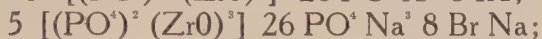
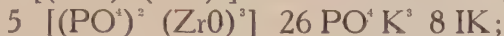
En opérant avec la solution de l'iodure de zirconyle, j'ai obtenu un corps analogue, composé moléculaire de phosphate acide de zirconyle avec de l'acide iodhydrique.



lequel par lavage prolongé à l'eau bouillante se dédouble aussi, en donnant le phosphate acide de zirconyle



Tous ces sels doubles, par l'action d'une solution diluée de soude ou de potasse, donnent les sels sodiques ou potassiques correspondants, de formules :



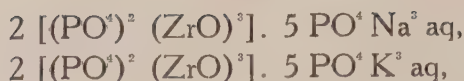
Chauffé au bec Bunzen, le composé moléculaire de phosphate acide de zirconyle avec l'acide bromydrique ou iodhydrique se dédouble, perd son acide halogéné et l'acide phosphorique et se transforme en pyrophosphate neutre de zirconium $Zr P^2 O^7$.

J'ai essayé aussi l'action de sulfate de zirconium sur le orthophosphate de sodium ou de potassium. Les phosphates étant en excès par rapport au sel de zirconium, j'ai obtenu dans les deux cas après essorage et lavage prolongé à l'eau bouillante, le précipité blanc gélatineux répondant à la formule déjà connue de phosphate acide de zirconyle à 5 molécules d'acide phosphorique, préparé et décrit antérieurement.

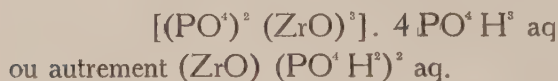
Ce phosphate acide de zirconyle de formule



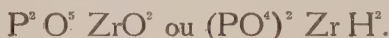
donne, comme j'ai déjà mentionné plus haut, les sels sodiques ou potassiques, en remplaçant l'hydrogène de l'acide phosphorique par les métaux alcalins.



Il m'a paru aussi intéressant d'étudier le phosphate de zirconyle de Knopp (1). J'ai préparé ce phosphate par l'action de phosphate d'ammoniaque sur le sulfate de zirconium, et après essorage et lavage prolongé, j'ai obtenu un composé blanc, gélatineux, comme les autres phosphates acides de zirconyle, correspondant à la formule de phosphate de zirconyle secondaire :



C'est donc le même composé de Knopp, auquel cet auteur a attribué une formule inexacte :



L'erreur consiste dans la quantité d'oxygène et d'hydrogène dans la formule; dans la formule $P^2 O^3 \cdot ZrO^2$ il faut ajouter 2 molécules d'eau, dans la seconde formule, c'est-à-dire $(PO^4)^2 Zr H^2$ une seule molécule.

Mon résultat coïncide aussi avec celui de MM. Lundell et Knowles (2), qui ont opéré dans les conditions analogues, et avec le résultat de MM. Hevesy et Kimura (3) qui ont obtenu la formule analogue pour le phosphate de zirconyle, préparé dans les autres condi-

(1) KNOPP : *Lieb. Ann.*, 159, 36, 52, 1871.

(2) MM. LUNDELL et KNOWLES : *Amer. Chem. Soc.*, 41, p. 1801-1808, 11, 1919.

(3) MM. HEVESY et KIMURA : *Amer. Chem. Soc.*, t. 47, p. 2540-2544, 10, 1925.

tions, en précipitant ce corps dans l'acide chlorhydrique 6 N.

J'ai entrepris une étude détaillée de ce phosphate, qui joue un rôle très important dans l'analyse quantitative de zirconium et j'ai essayé l'action de la chaleur sur ce composé.

Séché à la température ordinaire jusqu'à poids constant, ce corps donne un hydrate défini à 5 molécules d'eau et correspond ainsi à la formule :



Résultats analytiques :

	Trouvé	Calculé
Zr %	23,4	23,31
P %	15,4	15,456
H ² O %	23,07	23,154

Mis à sécher à l'étuve à 100°, ce composé se déshydrate après un certain temps et donne le phosphate de zirconyle anhydre :



Résultats analytiques :

	Trouvé	Calculé
Zr %	30,18	30,33
P %	19,93	20,114

Chauffé à la température du bec Bunzen, ce corps se décompose partiellement, perd deux molécules d'eau et se transforme, comme tous les phosphates de zirco-

nyle dans les mêmes conditions, en un pyrophosphate de zirconium $\text{Zr P}^2 \text{O}^7$.

Calciné au four Mécker, le pyrophosphate de zirconium subit une décomposition, que j'ai signalé déjà en parlant des phosphates acides de zirconyle, et donne naissance à des pyrophosphates basiques de zirconium, dont la composition varie avec les conditions dans lesquelles on opère.

Ces pyrophosphates, suivant le temps de chauffage et la température, deviennent de plus en plus basiques, probablement pour aboutir finalement à la zircone pure ZrO^2 .

Je veux dire encore quelques mots sur les propriétés des phosphates de zirconyle, que j'ai préparé par les différentes méthodes, décrites précédemment.

En général les propriétés de ces différents phosphates sont analogues et leur différence essentielle consiste uniquement en degré de leur basicité.

Tous ces phosphates se présentent sous forme des précipités blancs, gélatineux, très volumineux et après dessiccation à la température ordinaire — des poudres blanches, finement cristallines.

Le précipité de phosphate de zirconyle fraîchement préparé ou conservé humide se dissout dans l'acide sulfurique concentré et dans l'acide phosphorique concentré, en donnant les sels complexes, que nous nous proposons d'étudier ultérieurement. Les bases précipitent facilement

de cette solution complexe la zircone hydratée et donnent naissance à des phosphates alcalins.

Dans les acides dilués (phosphorique et sulfurique), le phosphate de zirconyle ne se dissout presque pas.

Dans la solution des complexes, renfermant des acides concentrés il est facile de précipiter le phosphate de zirconyle par l'addition d'une grande quantité d'eau.

Les phosphates de zirconyle ne se dissolvent pas dans l'acide chlorhydrique, ni azotique, par contre ils sont facilement solubles dans l'acide oxalique, en donnant des combinaisons complexes très instables, se décomposant déjà par le chauffage prolongé ou par addition d'un acide fort.

L'acide hydrofluozirconique dissout assez facilement les phosphates de zirconyle et l'acide fluorhydrique les dissout même à l'état sec ou calciné.

Chauffés à 100° jusqu'à poids constant tous les phosphates de zirconyle perdent leur eau de cristallisation totalement ou en partie seulement, sans perte toutefois de l'anhydride phosphorique. Vers 150°-200 la décomposition se poursuit dans le sens de dégagement de l'acide phosphorique dans les composés moléculaires, qui deviennent par ce fait de moins en moins acides.

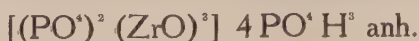
C'est ainsi, que le composé :



donne à 100° un composé moins hydraté :



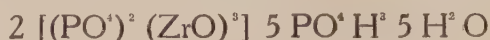
et à 150°-200° un phosphate moins acide, de formule :



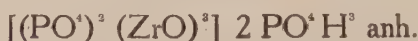
Le composé



correspond à 100° à la formule :



et à 150°-200° à la composition :



Le phosphate secondaire de zirconyle :



fixe à la température ordinaire 5 molécules d'eau et devient anhydre vers 100°-110°.

Par l'action des alcalis concentrés tous ces phosphates donnent les composés dans lesquels l'hydrogène de l'acide phosphorique est remplacé par le métal alcalin.

Calcinés au bec Mécker les phosphates de zirconyle se transforment en pyrophosphate de zirconium de formule $\text{Zr P}^2 \text{O}^7$, lequel au four Mécker donne naissance à des pyrophosphates basiques :



Ceci est très important pour la recherche quantitative de zirconium et il ne faut jamais oublier, qu'en déterminant le zirconium par la méthode de Hillebrand (méthode au phosphate), le précipité doit être chauffé à la température de bec Bunzen, tandis que par la calcina-

tion au four Mécker le précipité se décompose et on n'obtiendra pas les résultats exacts.

Pour déterminer la quantité de zirconium métallique renfermé dans le pyrophosphate calciné au bec Bunzen, on applique le facteur 0,3423, et pour déterminer la quantité de zircone — le facteur 0,4632, tandis que Treadwell (1), en décrivant la méthode de Hillebrand indique le facteur 0,5, lequel pourrait être admis sans erreur sensible pour le phosphate de zirconium calciné.

Pour le pyrophosphate de zirconium calciné au four Mécker, le facteur 0,4632 n'est plus applicable, ce pyrophosphate se transformant en composés basiques, dont la formule varie suivant les conditions opératoires.

En même temps je voudrais mentionner ici un rapprochement entre les différents métalloïdes de IV^e famille, en ce qui concerne la facilité de formation des différents phosphates.

L'étude des phosphomolybdates, phosphovanadates, phosphotungstates et des phosphates de zirconyle nous apprend, que ces métalloïdes ont une propriété spéciale de s'unir avec plusieurs molécules d'acide phosphorique, en donnant toute une série des phosphates complexes. Ces composés complexes phosphatés ont un poids moléculaire très élevé et sont souvent bien cristallisés. Dans le cas de molybdène, les rapports entre ce métalloïde et le phosphore est dans les cas des phosphomolybdates

(1) TREADWELL-BOLL : *Anal. quantitative*, 1925, p. 466.

les moins complexes 5 : 1, 10 : 1, 11 : 1, et 12 : 1. Dans le cas des phosphotungstates les rapports entre le tungstène et le phosphore sont très variés et les formes habituelles appartiennent aux séries 12 : 1, 11 : 1, 10 : 1, 9 : 1, 8 : 1, 7 : 1. (W. Gibbs : *Amér. Journ.*, t. II, p. 217, 281), tandis que dans le cas du phosphate de zirconyle, le rapport entre le zirconium et le phosphore change d'une manière moins régulière suivant les conditions de préparation. Dans certains cas ce rapport est 5 : 15, dans d'autres 2 : 3 ou 1 : 2, pour varier ensuite suivant la température de chauffage de ces composés. Tous ces phosphates de zirconyle, chauffés au bec Bunsen aboutissent finalement à la formule de pyrophosphate de zirconium $\text{Zr P}^2\text{O}_7$, dans lequel le rapport entre le zirconium et le phosphore est 1 : 2, en passant par les stades intermédiaires de phosphate de zirconyle 3 : 4 (dans le cas de composé 2 : 3).

Par le chauffage au four Mécker, l'acide phosphorique se dégage et il se forme les composés basiques, dans lesquels le rapport entre le zirconium et le phosphore est plus grand (6 : 10).

Dans le cas des phosphomolybdates, le rapport entre le molybdène et le phosphore reste constant pendant le chauffage de ces composés.

Le composé de Hundeshagen de formule :



contient 12 parties de molybdène pour une partie de

phosphore, lorsqu'il y a suffisamment d'acide molybdique dans la solution.

Ce composé séché à 170° a pour formule d'après Finkener $(\text{N H}^4)^3 \text{PO}^4 \cdot 12 \text{Mo O}^3$, et par calcination légère donne naissance à une combinaison $\text{P}^2 \text{O}^5 24 \text{Mo O}^3$ (d'après Woy), dont le rapport de molybdène au phosphore est aussi 12 : 1.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Nous avons étudié différentes méthodes de préparation de tétraiodure de zirconium. Nous avons appliqué avec succès la méthode de M. Ed. Chauvenet, pour la préparation de l'iodure de zirconium. Cette méthode de décomposition par la chaleur de certains oxyhalogénures en oxyde fixe et en sel haloïde volatil est donc assez générale et s'applique à tous les sels oxyhalogénés de zirconium.

Nous avons essayé la décomposition de l'iodure de zirconyle soit dans le vide, soit dans l'atmosphère d'hydrogène sec, soit enfin dans un courant de gaz iodhydrique sec, toujours avec de bons résultats.

Nous avons préparé le tétraiodure de zirconium par l'action directe de l'iode pur et sec sur le zirconium pur métallique. La réaction se passe au rouge et les deux éléments réagissent avec un vif dégagement de chaleur. Le tétraiodure de zirconium se sublime et on le purifie dans le sulfure de carbone.

Nous avons montré l'existence du tétraiodure acide de zirconium $I'Zr 2 HI$. Ce corps est analogue au fluo-

rure acide et bromure acide de zirconium, dont l'existence a été démontrée par M. Ed. Chauvenet.

Ainsi donc, une fois de plus, se manifeste la propriété observée pour la plupart des sels halogénés des métalloïdes de la quatrième famille, de se combiner avec deux molécules de l'hydracide correspondant au sel.

De cet acide iodozirconique dérivent probablement les sels — iodozirconates de formule générale :



L'eau décompose instantanément l'acide iodozirconique, de même que le tétraiodure de zirconium, avec la formation de l'iodure de zirconyle ZrOI^2 .

La chaleur scinde facilement l'acide iodozirconique en ses constituants — le tétraiodure de zirconium et l'acide iodhydrique.

Nous avons étudié la préparation de l'iodure de zirconyle, ainsi que les différents composés basiques et moins hydratés, qui se forment par l'action de la chaleur sur l'iodure de zirconyle normal à huit molécules d'eau.

Nous avons préparé l'iodure de zirconyle à 5 molécules d'eau $\text{ZrOI}^2 \cdot 5 \text{H}^2 \text{O}$ en desséchant l'hydrate précédent à 15° dans le vide sec et jusqu'à poids constant.

Nous avons préparé et décrit les composés basiques suivants :



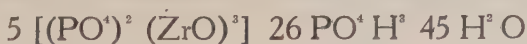
Ces composés basiques prennent naissance en décomposant par la chaleur l'iodure de zirconyle normal, respectivement à des températures de 40°, 80° et 150°.

Par l'action de températures plus élevées encore nous avons obtenu des systèmes de plus en plus basiques, toujours hydratés. L'iodure de zirconyle anhydre ne peut pas être isolé. Ceci constitue donc un cas pareil au chlorure et bromure de zirconyle, qui se conduisent d'une manière analogue. Seul le fluorure de zirconyle a pu être isolé par M. Ed. Chauvenet à l'état anhydre.

L'eau décompose les iodures basiques de zirconyle et la décomposition en leurs constituants est quantitative.

Nous avons montré par des mesures de conductibilité électrique, que l'iodure de zirconyle s'hydrolyse d'une manière analogue à celle du chlorure et du bromure de zirconyle et qu'il se transforme en solution étendue en iodure basique de formule $\text{ZrOI}^2 \text{ZrO}^2$. (type général $\text{ZrOX}^2 \text{ZrO}^2$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.)

Nous avons entrepris toute une série de recherches sur les phosphates de zirconyle. Par l'action de l'acide phosphorique sur la solution de sulfate de zirconium, à chaud et à froid, par les lavages prolongés à l'eau tiède ou bouillante, nous sommes arrivé à obtenir des phosphates de zirconyle, dont les formules après dessiccation à la température ordinaire, sont les suivantes :



et



Le premier de ces composés par dessiccation à la température de 100° jusqu'à poids constant donne un composé moins hydraté de formule :



tandis que le deuxième donne un composé :



Séchés à 150° - 200° ces corps donnent respectivement :



et



Chauffés au bec Bunzen ces phosphates acides de zirconyle se transforment en pyrophosphate de zirconium ZrP^2O_7 , lequel par calcination au four Mécker donne naissance à des pyrophosphates basiques.

Ceci est très important dans l'analyse quantitative de zirconium par la méthode aux phosphates, le précipité ne devant pas être chauffé à la température supérieure à celle du bec Bunzen.

Nous avons obtenu le phosphate secondaire de zirconyle $(ZrO) (PO^4 H^2)^2$ aq, préparé par la méthode de M. Knopp, par l'action de phosphate d'ammoniaque sur le sulfate de zirconium. Séché à température ordinaire ce corps donne un hydrate défini à $5 H^2 O$ et devient anhydre à la température de 100° .

Au bec Bunzen le phosphate secondaire de zirconyle se transforme en pyrophosphate de zirconium ZrP^2O_7 .

Nous avons essayé l'action des alcalis caustiques sur les phosphates de zirconyle et nous avons obtenu les sels correspondants des métaux alcalins.

Enfin par l'action de l'acide phosphorique sur l'iode et le bromure de zirconyle nous avons préparé des sels doubles, qui se décomposent facilement en leurs constituants.

Vu et approuvé :

Caen, le 27 octobre 1930.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES :

BLANC.

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE CAEN :

L. MAIGRON.

SECONDE THÈSE

Propositions données par la Faculté.

MÉTHODES PHYSICO-CHIMIQUES POUR LA RECHERCHE
DES SELS COMPLEXES ET MOLÉCULAIRES.

Vu et approuvé :

Caen, le 27 octobre 1930.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES :

BLANC.

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE CAEN :

L. MAIGRON.



IMPRIMERIE VULLIEZ
L. VULLIEZ ET R. CHIOT
JOIGNY (YONNE)



